

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 42 30 870 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 30 870.4  
㉑ Anmeldetag: 16. 9. 92  
㉒ Offenlegungstag: 17. 3. 94

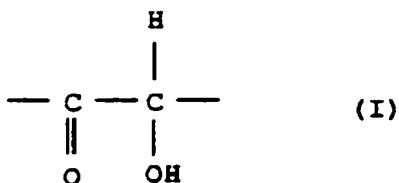
⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**D 06 P 1/22**  
D 06 P 3/60  
D 06 P 1/651  
D 06 P 1/62  
// D 06 P 3/85,1/52,  
D 06 L 3/02, C 09 B  
7/00, 49/00, 1/00, 3/22,  
5/48

㉗ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉘ Erfinder:  
Wagenmann, Henric, Dr., 6900 Heidelberg, DE; Baus,  
Ulf, Dr., 6915 Dossenheim, DE; Beckmann, Eberhard,  
Dr., 6730 Neustadt, DE; Kromm, Erich, Dr., 6714  
Weisenheim, DE

⑤4 Verfahren zum Färben und Bedrucken von textilen Materialien aus Cellulosefasern

⑤7 Verfahren zum Färben und Bedrucken von textilen Materialien, die aus Cellulosefasern bestehen oder Cellulosefasern in Mischung mit anderen Fasern enthalten, in wässrigem Medium bei pH-Werten oberhalb von 12 mit verküpbaren Farbstoffen in Gegenwart von cyclischen Verbindungen, die mindestens einmal die Struktureinheit



im Ring des Moleküls enthalten, als Reduktionsmittel und Fertigstellen der Färbung in üblicher Weise.

DE 4230870 A1

Best Available Copy

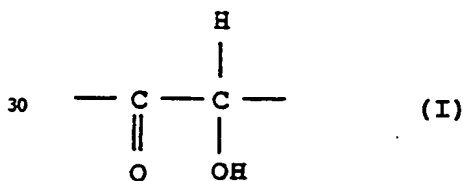
## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben und Bedrucken von textilen Materialien, die aus Cellulosefasern bestehen oder Cellulosefasern in Mischung mit anderen Fasern enthalten, in wäßrigem Medium bei pH-Werten oberhalb von 12 mit verküpbaren Farbstoffen in Gegenwart mindestens eines Reduktionsmittels für die verküpbaren Farbstoffe und Fertigstellen der Färbung in üblicher Weise.

Aus der EP-A-0 364 752 ist ein Verfahren zum Färben von textilen Materialien aus Cellulosefasern mit Küpenfarbstoffen im alkalischen Medium bekannt, bei dem man als Reduktionsmittel Mischungen aus Natriumdithionit und/oder Thioharnstoffdioxid und  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindungen, wie Hydroxyaceton, einsetzt und die Färbung bei pH-Werten von mindestens 13 sowie bei Temperaturen oberhalb von 75°C durchführt. Die Färbung wird dann anschließend in üblicher Weise durch Oxidieren und Waschen des gefärbten Materials fertiggestellt. Die darin beschriebenen  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindungen, wie Hydroxyaceton, sind unter den Färbebedingungen nicht ausreichend stabil und werden in unübersichtlicher Weise zu einer Vielzahl von Produkten umgesetzt, die unter anderem zu Geruchsproblemen führen. Die Verwendung von Natriumdithionit und/oder Thioharnstoffdioxid als Reduktionsmittel beim Färben von Cellulosefasern mit Küpenfarbstoffen führt zu einer Belastung der Produktionsabwässer von Färbereien mit Sulfit- und Sulfationen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für das eingangs beschriebene Verfahren ein Reduktionsmittel zur Verfügung zu stellen, das in der stark alkalischen Färbeflotte stabil ist, d. h. unter Färbebedingungen nicht zu farbigen Produkten kondensiert und möglichst keine Geruchsprobleme verursacht.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zum Färben und Bedrucken von textilen Materialien, die aus Cellulosefasern bestehen oder Cellulosefasern in Mischung mit anderen Fasern enthalten, im wäßrigen Medium bei pH-Werten oberhalb von 12 mit verküpbaren Farbstoffen in Gegenwart mindestens eines Reduktionsmittels für die verküpbaren Farbstoffe und Fertigstellen der Färbung in üblicher Weise, wenn man als Reduktionsmittel cyclische Verbindungen einsetzt, die mindestens einmal die Struktureinheit



im Ring des Moleküls enthalten.

Überraschenderweise erhält man bei Einsatz der cyclischen  $\alpha$ -Hydroxyketone mit der Struktur I im Vergleich mit Hydroxyaceton eine höhere Farbausbeute. Ein weiterer entscheidender Vorteil gegenüber Hydroxyaceton besteht darin, daß die cyclischen  $\alpha$ -Hydroxyketone mit der Struktureinheit I im Ring des Moleküls beim Färben keinen störenden Geruch entwickeln und aufgrund ihrer Stabilität im alkalischen pH-Bereich die Flotte nicht braun färben.

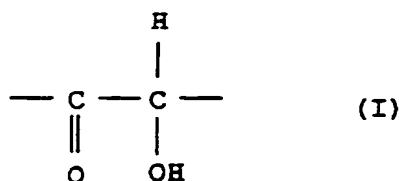
Die textilen Materialien bestehen aus Cellulosefasern oder enthalten Cellulosefasern in Mischung mit anderen Fasern. Sie können in jedem Verarbeitungszustand vorliegen, z. B. als Flocke, Kardenband, Garn, Strang, Gewebe oder Wirkware. Bei den Cellulosefasern kann es sich entweder um natürliche oder um regenerierte Cellulose, wie Zellwolle, Viskose oder Polynosic-Fasern handeln. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann sowohl mercerisierte Baumwolle als auch Rohbaumwolle sowie Rohgarn, das als Kreuzspule oder als Strang vorliegt, gefärbt werden. Synthefasern, die in Mischung mit Cellulosefasern in den textilen Materialien vorliegen, sind beispielsweise Polyesterfasern, Polyacrylnitrilfasern oder synthetische Polyamidfasern.

Die Cellulosefasern werden mit verküpbaren Farbstoffen, wie Küpenfarbstoffen, insbesondere Indigo, oder Schwefelfarbstoffen gefärbt. Bei den Küpenfarbstoffen handelt es sich entweder um Indigo oder um anthrachinoide oder indigoide Farbstoffe. Küpenfarbstoffe und Schwefelfarbstoffe sind seit langem im Handel erhältlich und im Colour Index (C.I.) dokumentiert, vgl. Colour Index, 3. Auflage 1971, Band 3, Seiten 3719 bis 3844, und Band 4, C.I.-Nr. 58000 bis 74000, Soc. Dyers and Colourists, England.

Die verküpbaren Farbstoffe werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in den bisher beim Färben üblichen Mengen eingesetzt, z. B. in dem Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das textile Material. Hierbei kann man einen einzigen oder eine Mischung aus 2 oder mehreren verküpbaren Farbstoffen einsetzen. Das Färben der textilen Materialien kann nach dem Ausziehverfahren beispielsweise aus langer wäßriger Flotte bei einem Flottenverhältnis von 1 : 5 bis 1 : 40, vorzugsweise 1 : 8 bis 1 : 20, erfolgen, oder auch im Kontinue-Verfahren, z. B. Klotz-Dampf-Verfahren. Hierbei arbeitet man mit Flottenverhältnissen von 1 : 0,5 bis 1 : 3. Auch das Bedrucken von textilen Materialien ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich.

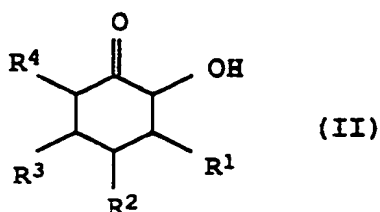
Der pH-Wert der wäßrigen Flotten liegt oberhalb von 12. Er wird durch Zusatz von Alkalihydroxiden zum wäßrigen Färbemedium eingestellt. Geeignete Alkalihydroxide sind Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, wobei die Verwendung von Natronlauge als Alkalihydroxid bevorzugt ist. Die Konzentration des Alkalihydroxids in der wäßrigen Färbeflotte beträgt üblicherweise 10 bis 500, vorzugsweise 30 bis 250 ml an wäßriger Alkalilauge 38° B $\acute{e}$ /l Flotte.

Um Cellulosefasern mit verküpbaren Farbstoffen zu färben, müssen die Farbstoffe in die Leukoform überführt werden. Hierzu verwendet man als Reduktionsmittel erfindungsgemäß cyclische Verbindungen, die mindestens einmal die Struktureinheit

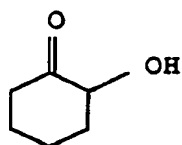


im Ring des Moleküls enthalten. Bei diesen Verbindungen handelt es sich im wesentlichen um carbocyclische Verbindungen mit 6 bis 12, vorzugsweise 6 bis 8 Kohlenstoffatomen im Ring oder um gesättigte  $\alpha$ -Hydroxycyclopentanone. Die cyclischen Verbindungen mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen im Ring können auch eine Doppelbindung oder einen annelierten aromatischen Substituenten enthalten. Beispiele für geeignete Verbindungen mit der Struktureinheit (I) im Ring des Moleküls sind folgende Verbindungen:

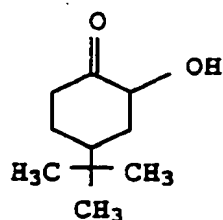
In den Formel I—XV werden die Wasserstoffatome am carbocyclischen Ring der Übersichtlichkeit halber fortgelassen,



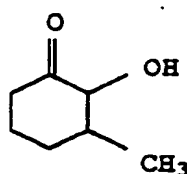
in der die Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander H,  $C_1$ — $C_4$ -Alkyl, OH,  $OCH_3$  und Phenyl bedeuten, z. B. die Verbindungen IIa bis IId:



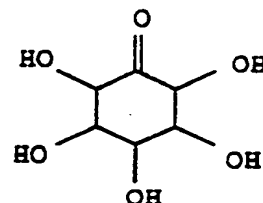
(IIa)



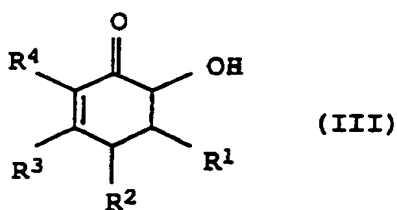
(IIb)



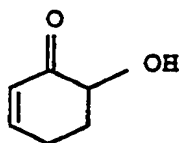
(IIc)



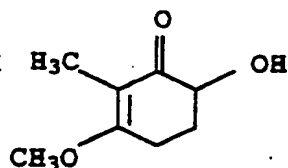
(IIId)



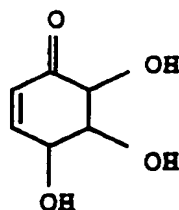
in der die Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  die in Formel II angegebene Bedeutung haben, z. B. die Verbindungen IIIa—IIIc:



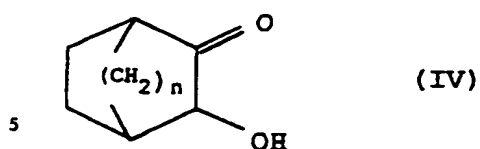
(IIIa)



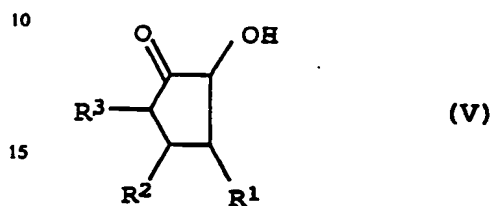
(IIIb)



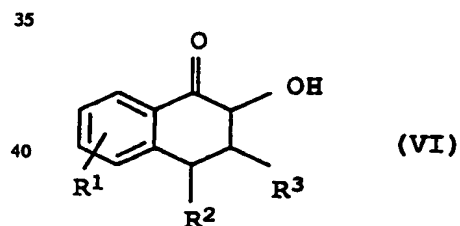
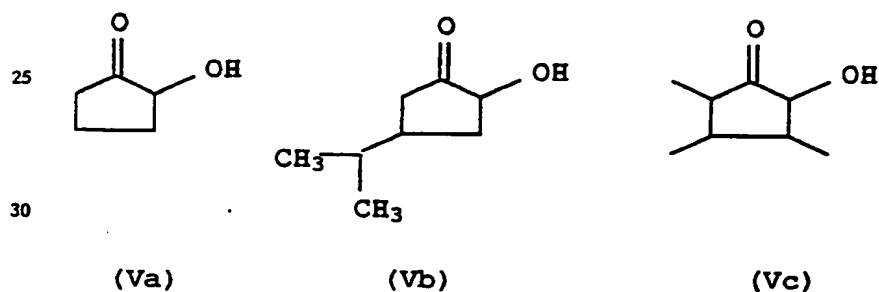
(IIIc)



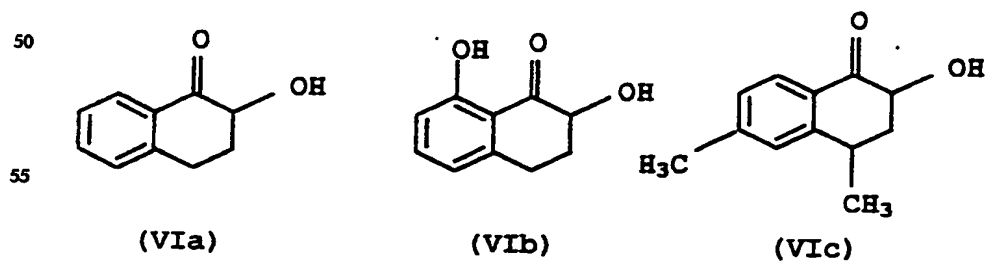
in der  $n = 1$  oder  $2$  bedeutet,



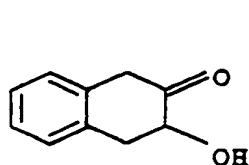
15 in der die Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander H,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, OH,  $OCH_3$  oder Phenyl bedeuten, z. B. die Verbindungen Va—Vc:



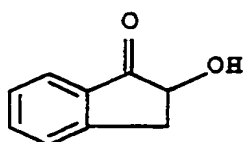
45 in der die Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander H,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, OH oder  $OCH_3$  bedeuten, z. B. die Verbindungen VIa—VIc:



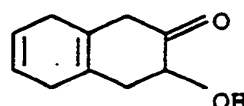
60 sowie die Verbindungen VII—XV:



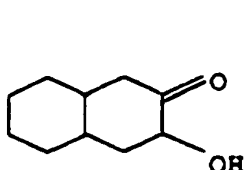
(VII)



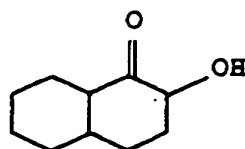
(VIII)



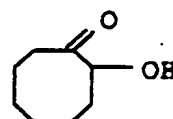
(IX)



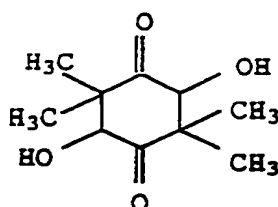
(X)



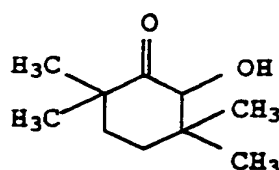
(XI)



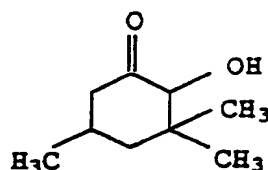
(XII)



(XIII)



(XIV)



(XV)

Von den oben angegebenen cyclischen  $\alpha$ -Hydroxyketonen mit den Struktureinheiten I wird vorzugsweise  $\alpha$ -Hydroxycyclohexanon verwendet. In Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration im Färbebad verwendet man die cyclischen  $\alpha$ -Hydroxyketone mit der Struktureinheit I in Mengen von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 g/L.

Um eine Beschleunigung des Färbvorgangs zu erreichen, hat es sich in einigen Fällen als vorteilhaft erwiesen, daß man das Färben oder Bedrucken zusätzlich in Gegenwart von chinoiden Verbindungen durchführt, die bei pH-Werten oberhalb von 12 wasserlöslich sind. Diese Verbindungen sind unter den Färbedingungen in der wäßrigen Flotte gelöst. Geeignete chinoiden Verbindungen, die hierfür in Betracht kommen, sind aus der DE-B-21 64 463 bekannt. Chinoiden Verbindungen sind beispielsweise Hydroxi-, Carbonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen enthaltende Derivate des Benzochinons, Naphthochinons, Acenaphthenchinons oder Anthrachinons, wie Hydroxyanthrachinone, z. B. 2-Hydroxyanthrachinon und 1,4-Dihydroxyanthrachinon, Anthrachinoncarbonsäuren, Anthrachinonsulfonsäuren, wie Anthrachinon-2-sulfonsäure und 1,4-Diaminoanthrachinon-2-sulfonsäure. Diese Verbindungen sind als Beschleuniger in der Küpenfärberei üblich. Die chinoiden Verbindungen werden in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des angewendeten Farbstoffs eingesetzt.

Die cyclischen  $\alpha$ -Hydroxyketone mit der Struktur I können gegebenenfalls mit allen für das Färben von Küpenfarbstoffen bekannten Reduktionsmitteln angewendet werden, z. B. in Mischung mit Natriumdithionit und/oder Thioharnstoffdioxid. Das Gewichtsverhältnis von den erfindungsgemäß zu verwendenden cyclischen  $\alpha$ -Hydroxyketonen zu Natriumdithionit und/oder Thioharnstoffdioxid beträgt in solchen Reduktionsmittelmischungen beispielsweise 1 : 1 bis 1 : 15, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 10.

Die alkalisch-wäßrige Färbeflotte kann außer mindestens einem verküpbaren Farbstoff und einer oder mehrerer cyclischer  $\alpha$ -Hydroxyketone mit den Struktureinheiten I gegebenenfalls zusätzlich Polymerisate von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren als Färbehilfsmittel enthalten. Solche Färbehilfsmittel sind beispielsweise aus der DE-B-24 44 823 bekannt. Es handelt sich hierbei im wesentlichen um Homo- und Copolymerisate von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren. Die Copolymerisate enthalten mindestens 10 Gew.-% einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure einpolymerisiert. Einzelne Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure oder Methacrylsäure mit anderen Monomeren, z. B. Methacrylamid, Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern. Außerdem eignen sich Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Itakonsäure, Copolymerisate aus Maleinsäure und Vinylestern, Copolymerisate aus Maleinsäure und Vinylethern. Wesentlich ist lediglich, daß die Copolymerisate mindestens 10, vorzugsweise mindestens 50 mol-% einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure einpolymerisiert enthalten. Die Copolymerisate können in Form der freien Säuren oder vorzugsweise in bereits mit Alkalilauge neutralisierter Form als Färbehilfsmittel eingesetzt werden. Die K-Werte der Homo- und Copolymerisate monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren betragen 15 bis 90 und fliegen vorzugsweise in dem Bereich von 20 bis 65. Die K-Werte werden bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 58-64 und 71-74 (1932) in wäßriger Lösung

bei einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration von 1 Gew.-% bei pH 7 am Natriumsalz der Polymerisate. Die Polymeren werden in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die zu färbenden textilen Materialien, eingesetzt.

Die Färbung wird in dem Temperaturbereich vorgenommen, in dem üblicherweise Küpenfärbungen mit Reduktionsmitteln vorgenommen werden, z. B. von 20 bis 130, vorzugsweise 40 bis 115°C. Sobald bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkts der Flotte gefärbt wird, arbeitet man in den gängigen Druckapparaturen wie HT-Apparaturen, Düsenfärbemaschinen, etc., entsprechend der Aufmachungsform des textilen Materials.

Das textile Material, das nach der Behandlung im Färbebad den verküpten Farbstoff in der Leukoform enthält, wird in üblicher Weise behandelt, um die Färbungen fertigzustellen. Zu diesem Zweck wird das textile Material zuerst nach den in der Küpenfärberei gebräuchlichen Methoden oxidiert, z. B. Verweilen-des den Leukofarbstoff enthaltenden Materials an der Luft oder Behandlung dieses Materials mit einer wäßrigen Flotte, die Wasserstoffperoxid oder ein anderes Oxidationsmittel enthält. Nach dem Oxidieren wird das gefärbte textile Material gespült und geseift. Das Fertigstellen der Färbungen kann jedoch auch so vorgenommen werden, daß das textile Material, das den Küpenfarbstoff in der Leukoform enthält, zunächst gespült, danach oxidiert und dann geseift wird. Zum Seifen verwendet man üblicherweise eine netzmittelhaltige wäßrige Lösung, die ggf. noch Soda gelöst enthält. Man erhält reib- und waschechte Färbungen, wobei das Abwasser aus den Färbebetrieben nicht mit Sulfat- oder Sulfitionen verunreinigt ist.

### Beispiele

#### Beispiel 1

Ein gebleichtes Baumwolltrikot wird im Flottenverhältnis 1 : 20 in einem Laborbecherbad mit einer Flotte gefärbt, die 0,5 g/l des blauen Küpenfarbstoffs der CI-Nr. 69825, 30 ml/l Natronlauge 38° Bé und 3 g/l  $\alpha$ -Hydroxycyclohexanon enthält. Das Färbegefäß wird bei einer Temperatur von 25°C in das Bad gebracht und innerhalb von 15 min auf eine Temperatur von 60°C aufgeheizt. Das Baumwolltrikot wird dann 30 min bei einer Temperatur von 60°C gefärbt. Danach wird es dem Färbebad entnommen und in üblicher Weise durch Oxidieren, Spülen und Seifen fertiggestellt. Man erhält eine egale, reib- und waschechte blaue Färbung.

#### Beispiel 2

Ein gebleichtes Baumwolltrikot wird im Flottenverhältnis von 1 : 20 in einem Laborbecherbad mit einer Flotte gefärbt, die 0,5 g des grünen Küpenfarbstoffs der CI-Nr. 59825, 30 ml/l Natronlauge 38° Bé und 3 g/l  $\alpha$ -Hydroxycyclohexanon enthält. Das Färbegefäß wird — wie in Beispiel 1 beschrieben — bei 25°C in das Bad gebracht und innerhalb von 15 min auf 60°C aufgeheizt. Die Färbung des textilen Materials wird innerhalb von 30 min bei 60°C durchgeführt. Das Baumwolltrikot wird danach dem Färbebad entnommen und in üblicher Weise durch Oxidieren, Spülen und Seifen fertiggestellt. Man erhält eine egale, reib- und waschechte grüne Färbung. Die Farbtiefe entspricht einer Vergleichsfärbung, die nach dem bekannten IN-Verfahren durch Färben des gleichen Materials mit einer Färbeflotte erhalten wird, die 18 ml/l Natronlauge 38° Bé und 6 g/l Natriumdithionit enthielt und bei der die Färbung innerhalb von 45 min bei 60°C durchgeführt wurde.

#### Vergleichsbeispiel 1

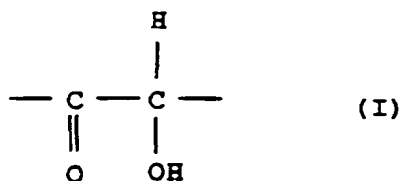
Ein gebleichtes Baumwolltrikot wird im Flottenverhältnis 1 : 20 in einem Laborbecherbad gefärbt. Die Färbeflotte enthält 0,5 g/l des blauen Küpenfarbstoffs der CI-Nr. 69825, 30 ml/l Natronlauge 38° Bé und 3 g/l Hydroxyaceton. Die Färbung wurde unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen durchgeführt. Man erhielt eine egale, reib- und waschechte blaue Färbung, die etwa 40% farbschwächer war als die in Beispiel 1 erhaltene.

#### Vergleichsbeispiel 2

Das Beispiel 2 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man das Baumwolltrikot mit einer Flotte färbte, die anstelle des  $\alpha$ -Hydroxycyclohexanons jetzt 3 g/l Hydroxyaceton als Reduktionsmittel enthielt. Man erhielt eine egale, reib- und waschechte grüne Färbung, die etwa 50% farbschwächer war als die Färbung gemäß Beispiel 2.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben und Bedrucken von textilen Materialien, die aus Cellulosefasern bestehen oder Cellulosefasern in Mischung mit anderen Fasern enthalten, in wäßrigem Medium bei pH-Werten oberhalb von 12 mit verküpbaren Farbstoffen in Gegenwart mindestens eines Reduktionsmittels für die verküpbaren Farbstoffe und Fertigstellen der Färbung in üblicher Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reduktionsmittel cyclische Verbindungen einsetzt, die mindestens einmal die Struktureinheit



im Ring des Moleküls enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die cyclischen Verbindungen in Mengen von 1 bis 10 g/l Flotte einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reduktionsmittel  $\alpha$ -Hydroxycyclohexanon einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Färben zusätzlich in Gegenwart von chinoiden Verbindungen durchführt, die unter den Färbebedingungen wasserlöslich sind.

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**